

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-300711

(43)Date of publication of application : 30.10.2001

(51)Int.Cl.

B22D 17/22
B22C 9/06
C23C 14/48
// C23C 16/34

(21)Application number : 2000-125824

(71)Applicant : OLYMPUS OPTICAL CO LTD

(22)Date of filing : 26.04.2000

(72)Inventor : NEGISHI HIROAKI

(54) DIE FOR DIE CASTING AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a die for die casting, having erosion resistance to molten metal, good releasing property and long service life.

SOLUTION: This manufacturing method of the die has a process, in which a ceramic film is coated to a part or the whole of at least the surface in contact with the molten metal, and a process, in which a treatment selected from at least one among an ion pouring, nitriding treatment, oxidizing treatment, carburizing treatment and boronizing treatment, is applied on the surface of the ceramic film to reform the above ceramic film into a ceramic film part having ≤ 300 nm crystallized grain diameter on the surface at $\geq 50\%$ thereof.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-300711
(P2001-300711A)

(43) 公開日 平成13年10月30日 (2001. 10. 30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース (参考)
B 2 2 D 17/22		B 2 2 D 17/22	Q 4 E 0 9 3
B 2 2 C 9/06		B 2 2 C 9/06	R 4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/48		C 2 3 C 14/48	D 4 K 0 3 0
// C 2 3 C 16/34		16/34	A
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)			

(21) 出願番号	特願2000-125824(P2000-125824)	(71) 出願人	00000376 オリンパス光学工業株式会社 東京都渋谷区幡ヶ谷 2 丁目 43 番 2 号
(22) 出願日	平成12年 4 月 26 日 (2000. 4. 26)	(72) 発明者	根岸 広明 東京都渋谷区幡ヶ谷 2 丁目 43 番 2 号 オリ ンパス光学工業株式会社内
		(74) 代理人	100069420 弁理士 奈良 武
		Fターム(参考)	4E093 NA01 NB01 NB08 4K029 AA04 AA29 BA60 BD00 CA10 4K030 BA18 BA38 CA02 FA10 LA11

(54) 【発明の名称】 ダイカスト用金型及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 溶融金属に対する耐食性を有し、離型性が良好で、長寿命のダイカスト用金型を製造する。

【解決手段】 少なくとも溶融金属と接触する面の一部または全部にセラミック膜を成膜する工程と、成膜されたセラミック膜の表面にイオン注入、窒化処理、酸化処理、炭化処理、窒化処理の少なくとも一つから選ばれた処理を施すことにより、表面の結晶粒径が300nm以下の部分を50%以上有したセラミック膜に改質する工程とを有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熔融金属を铸造するダイカスト用金型において、少なくとも前記熔融金属と接触する面の一部または全部が、表面の結晶粒径が300nm以下の部分を50%以上有したセラミック膜により構成されていることを特徴とするダイカスト用金型。

【請求項2】 熔融金属を铸造するダイカスト用金型において、少なくとも前記熔融金属と接触する面の一部または全部が、イオン注入により改質されたセラミック膜となっており、このセラミック膜が表面の結晶粒径が300nm以下の部分を50%以上有していることを特徴とするダイカスト用金型。

【請求項3】 注入されるイオンが窒素イオン、酸素イオン、炭素イオン、硼素イオン、不活性ガスの少なくとも1つを含むものであって、前記セラミック膜が窒化物系セラミック、酸化物系セラミック、炭化物系セラミック、硼化物系セラミックの少なくとも1つを含むセラミック膜であることを特徴とする請求項2記載のダイカスト用金型。

【請求項4】 熔融金属を铸造するダイカスト用金型の製造方法において、少なくとも前記熔融金属と接触する面の一部または全部にセラミック膜を成膜する工程と、成膜されたセラミック膜の表面にイオン注入、窒化処理、酸化処理、炭化処理、硼化処理の少なくとも1つから選ばれた処理を施すことにより、表面の結晶粒径が300nm以下の部分を50%以上有したセラミック膜に改質する工程と、を有することを特徴とするダイカスト用金型の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルミニウム合金やマグネシウム合金、亜鉛合金などの金属溶湯を成形するために使用されるダイカスト用金型及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ダイカスト用金型では、成形材料としての熔融金属と接触する面を被覆することは従来から広く行われている。それらの多くは物理的蒸着方法であるPVD法、化学的蒸着方法であるCVD法等を用い、金型表面に炭化チタン(TiC)、窒化チタン(TiN)、炭化チタン(TiCN)等の被膜を数μmの厚さで形成することにより行われる。これらの被膜は、高硬度であり、かつ耐摩耗性に優れており、铸造される熔融金属に対する耐食性でも金型母材の鉄鋼、ニッケル合金、コバルト合金、タングステン基合金等より優れているが、金型の長寿命化を図る上では耐熱性の点で十分なものではない。

【0003】この問題を解決するため、特開平7-112288号公報には、これらの被膜より耐熱性に優れているTiAlN(窒化チタンアルミ)を母材に被覆する

ことが記載されている。これによれば、TiN等の被膜に比べて金型の耐久性がある程度向上している。ところが、PVD法やCVD法等の成膜法そのものの問題である膜欠陥等が発生し、金型の長寿命化を図る上では依然として十分なものではなかった。

【0004】これは、被膜のピンホール等の欠陥部から熔融金属が母材に浸透して母材が侵され、被膜のものが侵されなくとも被膜としての機能が損なわれることに起因するものである。このことは、刊行物「型技術、第5巻、第10号(1990)、31頁」に記載されているばかりでなく、実際に、PVD法やCVD法によって成膜した炭化チタン(TiC)、窒化チタン(TiN)、炭化チタン(TiCN)、窒化チタンアルミ(TiAlN)等の被膜にはピンホール等の欠陥があり、これが熔融金属に対する耐食性に悪影響を与えることは、当業者には広く知られている。それゆえ上記刊行物では、PVD法やCVD法で成膜した被膜は、その表面欠陥から局所的な浸食現象が起るために十分な耐食性が得られないことから、多層のコーティングにしたり、アンダーコートとしてクロムめっき被膜を設けて耐食性の改善を図ることが示唆されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、クロムめっき被膜を施したダイカスト用金型をアルミニウム製品の铸造に適用すると、めっき被膜のクロムと溶湯とのアルミニウムが反応して合金化する。このため、実質的な耐食性の改善が困難となっている。また、多層膜をコーティングすることは、コスト高になる上、膜厚設定等の膜設計が難しく、膜応力も増大するため、剥離が発生し易くなっている。

【0006】さらに、PVD法やCVD法等により、チタン(Ti)系やクロム(Cr)系等の金属を含む結合を有する被膜を成膜しても、被膜は完全なセラミックにはなっておらず、チタン、クロム等の金属成分が一部分残留し、この金属成分が熔融金属と反応し、焼き付き等を起こす原因となっている。また、チタン(Ti)系やクロム(Cr)系等の金属を含む結合を有する被膜の表面は、PVD法やCVD法等によって結晶成長がなされており、この結晶粒が大きく且つ大きさもまちまちであるため、表面に凹凸が生じており、この凹凸により铸造時に熔融金属の流動が部分的に阻害されて附着が発生している。加えて、結晶粒の粒子脱落による金型劣化の進行が速く、金型の長寿命化を図る上では耐熱性の点で十分なものとはなっていない。

【0007】また、溶湯を高速で満たすダイカスト铸造では、金型と被膜の界面から剥離が発生し易い問題も発生する。これは、表面を流れる熔融金属と被膜との摩擦抵抗が大きいため、溶湯が金型表面を流れていく際に被膜を金型から引き剥がしてしまふためである。以上のことから、ピンホール等の膜欠陥が無く、被膜の

密着力が高く、表面の摩擦抵抗を減らすことがダイカスト用金型の最大の課題となっている。

【0008】本発明は、このような従来の問題点に着目してなされたものであって、溶融金属に対して十分な耐食性を有し、離型性が良好で且つ寿命を延長化できるダイカスト用金型及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1の発明は、溶融金属を鑄造するダイカスト用金型において、少なくとも前記溶融金属と接触する面の一部または全部が、表面の結晶粒径が300nm以下の部分を50%以上有したセラミック膜により構成されていることを特徴とする。

【0010】このように、少なくとも溶融金属と接触する面の一部または全部を、表面の結晶粒径が300nm以下の部分を50%以上有したセラミック膜とすることにより、セラミック膜自体の有する耐熱酸化性や高硬度等の特徴を維持すると共に、結晶粒径が均等化されるため、溶融金属の流動がスムーズに行われ、部分的な溶融金属の流動阻害が発生しなくなり、金型への溶融金属の附着が発生しにくくなる。また、300nm以下という微細な結晶粒径の結晶により表面が形成されているため、表面が滑らかであり、凹凸による溶融金属の流動阻害が少なくなる。さらに、結晶粒径が小さい結晶の集合によって金型表面を形成しているため、結晶境界にまで溶融金属が入り込むことがなくなり、結晶粒界と溶融金属との接触面積が減少し、金型への溶融金属の貼り付きが減少する。これに加えて、結晶粒径が小さいため、結晶粒の脱落による表面の劣化が進行しにくくなる。

【0011】請求項2の発明は、溶融金属を鑄造するダイカスト用金型において、少なくとも前記溶融金属と接触する面の一部または全部が、イオン注入により改質されたセラミック膜となっており、このセラミック膜が表面の結晶粒径が300nm以下の部分を50%以上有していることを特徴とする。

【0012】イオン注入は、イオンを加速することにより、表面に強制的に元素を添加する。請求項2の発明では、ダイカスト用金型の少なくとも溶融金属と接触する面の一部または全部にイオンを注入することにより、被注入面のセラミック膜を構成する元素と注入するイオンとの衝突、反跳が発生する。これにより、被注入面の元素が励起されるため、被注入面の元素と注入される元素との合成が起こって、それらの化合物表面となる。このようにイオンが注入された表面は、結晶が小さくかつ緻密で均一となり、熱による結晶成長を抑制することができる。さらに、イオン注入された面は、硬度が向上すると共に、摩擦係数が低下し、耐摩耗性が向上する。

【0013】PVD法、CVD法等の成膜法によって成膜されたセラミック膜の表面には、ピンホール等の欠陥

が存在するが、このようなセラミック膜の表面にイオンを注入することにより、ピンホール等の欠陥部が消滅または拡散されて、表面から完全に除去される。こうした表面は、溶融金属と金型母材との接触を完全に遮断し、溶融金属の金型内部への浸透を防止することができる。

【0014】このように、残留金属やピンホール等の膜欠陥を除去することにより、耐熱性や耐酸化性に優れ、高硬度で、耐摩耗性にも優れており、かつ鑄造される溶融金属に対する耐食性にも優れるというセラミック本来の特性を、最大限に引き出すことが可能となる。

【0015】さらに、被注入面の元素と注入するイオンを適宜変更し、所望の表面を作製することができる。また、イオン注入条件の変更により、表面のイオン量や注入深さを変更した表面を形成することが可能となり、設計の自由度が増大する。

【0016】請求項2の発明は、請求項1の発明と同様に、セラミック膜の表面の結晶粒径が300nm以下の部分を50%以上有しているため、以上の作用に加えて、請求項1と同様に作用することができる。

【0017】請求項3の発明は、請求項2記載の発明であって、注入されるイオンが窒素イオン、酸素イオン、炭素イオン、硼素イオン、不活性ガスの少なくとも1つを含むものであって、前記セラミック膜が窒化物セラミック、酸化物セラミック、炭化物セラミック、硼化物セラミックの少なくとも1つを含むセラミック膜であることを特徴とする。

【0018】このように少なくとも溶融金属と接触する面の一部または全部を構成するセラミック膜が、窒化物セラミック、酸化物セラミック、炭化物セラミック、硼化物セラミックの少なくとも1つを含み、このセラミック膜に窒素イオン、酸素イオン、炭素イオン、硼素イオン、不活性ガスの少なくとも1つを含むイオンを注入することにより、膜表面に存在する金属が、注入されるイオンとの衝突、反跳により、励起されて反応し、金属を含まない完全なセラミック表面に改質される。これにより、耐熱性及び耐酸化性に優れた表面とすることができ。

【0019】不活性ガスとしては、アルゴン、ネオン等を使用することができるが、不活性ガスを注入した場合は、イオンを注入する場合のように、金属と化合物を形成することはない。しかしながら、この不活性ガスが金属単体の近傍に存在することにより、イオン注入された表面と同様の作用効果を示すことができる。その他の作用は、請求項2と同様である。

【0020】請求項4の発明は、溶融金属を鑄造するダイカスト用金型の製造方法において、少なくとも前記溶融金属と接触する面の一部または全部にセラミック膜を成膜する工程と、成膜されたセラミック膜の表面にイオン注入、窒化処理、酸化処理、炭化処理、硼化処理の少なくとも1つから選ばれた処理を施すことにより、表面

の結晶粒径が300nm以下の部分を50%以上有したセラミック膜に改質する工程と、を有することを特徴とする。

【0021】ダイカスト用金型の少なくとも熔融金属と接触する面の一部または全部に形成されるセラミック膜の成膜には、物理的蒸着方法であるPVD法、化学的蒸着方法であるCVD法等を用いることができる。このセラミック膜に、イオン注入、窒化処理、酸化処理、炭化処理、窒化処理の少なくとも1つから選ばれた処理を施すことにより、表面の50%以上を結晶粒径が300nm以下の組織が占めるように改質することができる。従って、請求項3と同様の作用を有したダイカスト用金型を製造することができる。

【0022】

【発明の実施の形態】（実施の形態1）図1はダイカスト用金型の製造方法に用いるイオン注入装置の断面図、図2はダイカスト用金型の斜視図である。

【0023】図2に示すように、ダイカスト用金型50は、熔融金属を铸造するキャピティ51を有した一对の金型本体52、53と、金型本体52、53に挟持されるスライドピン型1とを備えている。一方の金型本体52の上部には、熔融金属の注入口54が形成されている。また、この金型本体52には、射出した熔融金属がキャピティ41の全体に十分に回り込むように余分な空気等の気体を逃し、铸造不十分な状態を防止するための逃げ空間55がキャピティ41に連通して形成されている。

【0024】金型本体52、53は対向している当接面52a、53aが相互に密着した状態となり、この密着状態で逃げ空間55にまで熔融金属が行き渡るようにして熔融金属の铸造が行われる。なお、図2では、簡略化のため、金型本体52、53相互の位置決め手段や铸造品の取り出し手段は省略してある。また、铸造品には逃げ空間55に対応する余分な部分があるため、この余分な部分を切り離して最終的なダイカスト製品を得る。

【0025】スライドピン型1は、円柱状の大径軸部1aと、円柱状の小径軸部1bとが軸方向に連設された段付きピンとなっており、大径軸部1aが金型本体52、53に挟持されることにより、スライドピン型1の全体が金型本体52、53に固定される。この固定状態で、小径軸部1bがキャピティ51の中心部を貫通した状態となる。従って、スライドピン型1は铸造品の中心に貫通穴を形成する型として機能し、铸造品の取り出しの際には、金型本体52、53から軸方向に抜き出される。

【0026】この実施の形態において、金型本体52、53に保持されるスライドピン型1の小径軸部1bの外周面が熔融金属と接触する面となっており、この面に対して処理が行われる。スライドピン型1としては、SKD61（HRC52）が母材として使用されるものであ

る。また、スライドピン型1は、铸造後に固まった金属（铸造品）から引き抜くため、通常のダイカスト用金型として要求される耐溶損性や耐酸化性、耐熱性の他に耐摩耗性や高硬度等の特性を有している。なお、この実施の形態では、小径軸部1bの直径が8mm、長さが110mm、大径軸部1aの直径が18mm、長さが80mmのものが使用されている。

【0027】スライドピン型1の小径軸部1b及び大径軸部1aの外周面に対し、予めプラズマCVD法の成膜装置を用いて、TiN膜を3μm被覆し、次いでTiAlN膜を3μm被覆して2層構造とした。すなわち、スライドピン型1の母材との密着性を向上させるために中間層としてのTiN膜を被覆し、型表面として、耐熱性に優れているTiAlN膜を被覆したものである。

【0028】イオン注入装置は図1に示すように、真空容器7と、真空容器7内に設けられたホルダ2とを備えている。ホルダ2は大径軸部1aを保持することにより、大径軸部1aが部分的に、小径軸部1bの全体が上方に突き出した状態となるようにスライドピン型1を立設させるものである。ホルダ2は、図示を省略した冷却水供給装置に接続された冷却板2aに回転可能に支持または固定されており、冷却板2aによって冷却されるようになっている。

【0029】真空容器7の上部には、イオン8を真空容器7内に供給するイオン源3が設けられており、イオン源3からのイオン8がスライドピン型1の小径軸部1b及び大径軸部1aの外周面に照射される。イオン源3には、イオン化したガスを導入する導入口4が連通している。さらに、スライドピン型1に照射されるイオンの個数を測定するためのイオン電流測定器5が真空容器7内に配置されている。また、真空容器7内は真空ポンプ6によって所定の圧力に減圧されるようになっている。

【0030】このイオン注入装置では、スライドピン型1をホルダ2に立設状態に保持した状態で、真空ポンプ6によって真空容器7内を排気して 6×10^{-4} Pa以下の高真空とする。そして、スライドピン型1の小径軸部1b及び大径軸部1aの外周面に対して、イオン源3からイオン8を照射する。このときホルダ2が回転することにより、スライドピン型1の全周に均一にイオンが注入される。

【0031】この実施の形態では、図示しないイオン化装置に窒素ガスを1〜5 SCCM導入し、プラズマを発生させることでイオン化している。そして、イオン化された N^+ イオン及び N_2^+ イオンを質量分離して、希望のイオンのみをイオン導入口4からイオン源3に導入する。この場合、照射する窒素イオンの加速エネルギーが45keV、ビーム電流密度を $40 \mu A/cm^2$ とした。イオン照射量は $1.5 \times 10^{18} ions/cm^2$ とした。なお、イオン源の方式は、この実施の形態に使用した方式に限定されるものではなく、カウフマン型、

バケット型等を使用してもよい。

【0032】図3は、以上の方法によって形成されたスライドピン型1の表面を模式的に示している。SKD61からなる母材9の上面にTiAlN膜10が存在し、その上面にTiAlN膜11が存在している。そして、表面から1500Åの深さまでは、注入された窒素を含有した改質TiAlN層12が存在している。

【0033】改質TiAlN層12は、スライドピン型1の表面のTiAlN膜中に存在する金属Tiや金属Alと、注入された窒素イオンとの衝突、反跳により、Ti元素やAl元素が励起されることで合成されたTiAlNを含む改質TiAlN層である。このとき、過飽和の状態になるように窒素イオンを注入することにより、イオンが侵入する1500Åの深さまでは金属Tiや金属Alが存在しない完全なTiAlN層12に改質され、そこから母材9に向かって、窒素量が傾斜的に減少していく。

【0034】また、プラズマCVD法により成膜したTiN膜やTiAlN膜には、ピンホールである穴状の欠陥が存在しているが、窒素イオンを注入することにより、表面の成分が注入イオンによって拡散されるため、ピンホールも同時に拡散されて表面に存在しなくなる。このことは、例えば、エッチング試験により確認することができる。

【0035】このように窒素イオンをスライドピン型1の表面のTiAlN膜に通過的に注入する場合、照射されるイオンの加速エネルギーとしては5keV以上200keV未満が望ましい。加速エネルギーが5keV未満の場合には、エッチング効果によって表面の処理面の損傷が過大になる为好ましくない。また、加速エネルギーが200keV以上の場合には処理面が加熱され、母材9に悪影響を及ぼすため好ましくない。一方、ビーム電流密度は $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上 $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 未満が望ましい。ビーム電流密度が $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の場合には、処理面が粗れてくるため、精密な金型の機能面形成には好ましくない。 $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 未満のビーム電流密度では、イオンの注入を効果的に行うことができない。なお、この実施の形態では、 N_2^+ イオンを注入しているが、 N^+ イオンでもよく、 N_2^+ イオン及び N^+ イオンの両方を注入してもよい。

【0036】このようにして形成された改質TiAlN層12の表面の結晶粒は、プラズマCVD法により当初形成されていた結晶粒が、注入される窒素イオンが衝突することによって微細化する。また、イオン注入は表面に対して均一に行われるため、窒素イオンの衝突による結晶粒の微細化も均等に行われる。

【0037】図4はこの実施の形態によるスライドピン型1の改質したTiAlN層表面の電子顕微鏡写真を転写したものである。図5は、比較としてイオン注入による表面の改質を施していない従来のプラズマCVD法に

よって成膜したTiAlN膜表面の電子顕微鏡写真を転写したものである。

【0038】従来の方法で得られたTiAlN膜の表面には、図5に示すように結晶粒径が300nmを超える結晶が存在すると共に、大小の結晶粒径がランダムに存在している。また詳細に観察すると、結晶粒径が300nm以上の領域が観察範囲(約2000nm×約1500nm)の50%以上を占めていることが確認できる。一方、イオン注入により表面を改質した本実施の形態のスライドピン型1の表面は、図4に示すように、200nm以下の結晶粒径の結晶が均等に配置されている。さらに詳細に観察すると、観察範囲(約2000nm×約1500nm)の90%以上が、この200nm以下に均等化された結晶粒によって構成されていることが確認できる。

【0039】また、本実施の形態のスライドピン型1のランダムに選択した3箇所表面について同様に電子顕微鏡で観察したところ、いずれも同様に結晶粒径が200nm以下に均等化しており、且つ200nm以下の結晶粒の占有率が観察範囲(約2000nm×約1500nm)の90%以上であることが確認された。

【0040】金型表面の結晶粒径は300nm以下のときに効果が得られるが、200nm以下、さらに100nm、さらには50nm以下が望ましい。また、このような結晶粒径を有する結晶粒の占有率は、50%以上のときに効果が得られるが、70%以上、80%以上、90%以上のように100%に近いほど望ましい。

【0041】以上のように製造されたスライドピン型1を用いて、図2に示すように、一対の金型本体52、53を組み合わせてアルミニウム合金(ADC12)の鋳造を実際に行った。なお、金型本体52、53は未処理である。その結果、プラズマCVD法によってTiN膜及びTiAlN膜を被覆した従来のスライドピン型の場合には、13000ショットでアルミニウムの融着が激しくなって、スライドピン型が抜けなくなり、鋳造が困難になった。これに対し、本実施の形態のイオン注入を施したスライドピン型を用いた場合には、50000ショットでもスライドピン型の動作に問題はなく、製品規格を満足する鋳造が可能であった。これは、スライドピン型の表面の結晶粒が200nm以下に微細化且つ均等化されていることによって、溶融金属の流動及び冷却時の収縮がスムーズに行われ、金型に対する部分的な金属の融着が発生しにくくなっているためである。これに加えて、金型表面の微細結晶構造により溶融金属との接地面積が小さくなり、離型性が向上していることによっても融着が減少するためである。

【0042】また、プラズマCVD法によってTiN膜及びTiAlN膜を成膜した従来のスライドピン型に対し、その表面に融着したアルミニウムを除去剤で取り除いた後に表面を観察したところ、TiAlN膜には溶損

が確認でき、剥離や傷も発生していた。これに対して、本実施の形態のスライドピン型では、融着が発生するまで鑄造した後、その表面を観察しても、それらが確認されず初期状態のままであった。これは、膜欠陥であるピンホールが窒素イオンの注入によりスライドピン型の基材表面から無くなったことに起因するものであり、これにより型母材の主成分である鉄と熔融アルミニウムの反応により発生する溶損が起らないことと、型表面の微細結晶構造により熔融金属との接地面積が小さくなり離型性が向上していること、さらにイオン注入による型表面の高硬度化により傷が発生しにくい表面に改質されていることによる。

【0043】この実施の形態では、さらに、製品の鑄造とスライドピン型に融着したアルミニウムの除去とを繰り返して、スライドピン型が完全に使用できなくなるまでの最終的な寿命を確認した。上述した従来のスライドピン型においては、TiAlN膜が36000ショットでほとんど無くなり、溶損が進行し、アルミニウムの融着が激しく、しかも融着アルミニウムを除去してもすぐに融着が発生し、スライドピン型がスライドできずに抜けなくなって、使用不可能になった。これに対して、本実施の形態のスライドピン型は、175000ショット鑄造しても製品規格を満足するものが安定して鑄造できた。

【0044】以上のように本実施の形態のスライドピン型を用いることにより、型表面の劣化の進行が遅くなり、良好な離型性を維持できるため、型の寿命の延長を行うことができる。

【0045】本実施の形態によれば、イオン注入された改質TiAlN層の表面は、結晶粒が200nm以下に微細化且つ均等化されており、所望の面の90%以上がこの結晶粒によって形成されていることにより、熔融金属の流動及び冷却時の収縮がスムーズに行われ、金型に対する部分的な金属の融着が発生しにくくなる。さらに、金型表面の微細結晶構造により、熔融金属との接地面積が小さくなって離型性が向上していることにより融着が減少する。

【0046】また、ダイカスト用スライドピン型の母材に対し、TiN膜及びTiAlN膜を被覆し、その表面に窒素イオンを過飽和に注入することにより、膜中に存在していた金属成分であるTiやAlが窒化されて、表面を完全にセラミックとすることができ、これにより、表面の金属成分と熔融金属とが反応することを防止できる。このため、型表面に熔融金属が融着する現象をなくすことができ、TiAlNセラミック膜の特徴である高硬度であり、かつ耐摩耗性や鑄造される熔融金属に対する耐食性に優れるというメリットを最大限に引き出すことができる。

【0047】また、膜表面のピンホールをなくすことができ、鑄造中に熔融金属がピンホールから母材に浸透す

ることを防止できるため、ピンホールへの浸透が原因となっている融着や剥離、溶損等をなくすることができる。さらに、過飽和のイオン注入によって改質された表面の結晶が微細化し、且つ緻密に均一化しているため、ダイカスト用金型として使用した際に、熱による酸化物の形成が抑制され、摩耗も少なくなり、結晶成長も抑制されるため、劣化の進行を遅延させることができる。特に、本実施の形態のようなスライドピン型においては、イオン注入面の高硬度化や摩擦係数の低下により、引き抜きによる傷が付きにくくなり、しかも耐久性が向上する。

【0048】なお、この実施の形態では、TiN膜およびTiAlN膜の成膜をプラズマCVD法によって行ったが、その他のCVD法やPVD法、溶射等で成膜しても同様の効果を得る。

【0049】また、本実施の形態では、密着性を向上させるためのTiN膜の上に、耐熱性に優れたTiAlN膜を2層目として成膜し、その表面に窒素イオンを注入したが、2層目として選択されるセラミック膜は、TiN、TiCN、TiNO、TiAlCN、TiAlN、O、TiCrN等の他のTi系セラミック、CrN、CrNO、CrCN、CrAlCN、CrAlCN、CrAlNO等のCr系セラミック、Al₂O₃等のAl系セラミック、BN等の硼化合物セラミック、Si₃N₄等の窒化物系セラミック等、或いは、これらの混合物でも同様の効果を得られる。これらの場合には、2層目の膜に対する母材との間の中間層を適宜変更することも可能である。

【0050】さらに、これらの膜の種類によって、注入するイオンも窒素、酸素、炭素、硼素、不活性ガス等から適宜選択して注入処理することができる。膜と注入するイオンの組み合わせによっては、膜を構成していた化合物以外の化合物の合成も可能である。例えば、TiAlN膜に酸素イオンを注入する場合には、表面に酸化アルミニウム及び酸化チタンが生成されており、この場合にも本実施の形態と同様の効果を得ることができる。これらの膜と注入するイオンは、離型性や使用温度、硬度、反応性、耐久性、コスト等によって材料的に最も優良な物質を選択することが望ましい。また、イオン注入によれば、注入元素を表面に過飽和に存在させることができるため、膜中に金属元素が完全に残らない各種の特性の化合物あるいはこの化合物と注入元素との混合物表面を得ることができる。

【0051】なお、TiAlNセラミック膜に窒素イオンを過飽和に注入したスライドピン型を、さらに熱処理することも可能であり、この熱処理により、表面を熱的に安定化させると共に、表面をさらに高硬度化（例えばHvで約250の上昇）させることができる。

【0052】さらに、本実施の形態では、セラミック膜の成膜後に、イオン注入によって表面を改質することで、表面の結晶粒径の微細化及び均等化を行ったが、イ

オン注入以外に、窒化処理、酸化処理、炭化処理、硼化処理を行っても同様の効果が得られる。本実施の形態においてスライドビン型に対して行った処理を、金型本体52、53のキャピティ51を形成する面に対して行っても同様な効果を得ることが可能である。

【0053】（実施の形態2）本実施の形態では、実施の形態1で示したスライドビン型1の母材として、熱処理を行っていないMAS1を用いるものである。また本実施の形態では、スライドビン型1を小径軸部1bが直径15mm、長さ120mm、大径軸部1aが直径20mm、長さ80mmとなるように加工してある。このスライドビン型1の小径軸部1b及び大径軸部1aの外周面に対し、予めイオンビームスパッタリング法を用いて、Cr膜を0.5μm被覆し、次いでCrN膜を1.5μm被覆して2層構造とした。これは、スライドビン型1の母材との密着性を向上させるために中間層としてのCrを被覆し、型表面として、耐熱性に優れているCrN膜を被覆したものである。その他の構成は、実施の形態1と同様である。

【0054】以上のスライドビン型1を図1のイオン注入装置のホルダ2に立設状に保持した状態で、真空ポンプ8によって真空容器7内を排気し、 6×10^{-4} Pa以下の高真空とする。そして、スライドビン型1の小径軸部1b及び大径軸部1aの外周面に対して、イオン源3からイオン8を照射する。この実施の形態では、図示しないイオン化装置に酸素ガスを1~5SCCM導入し、プラズマを発生させることで酸素ガスをイオン化している。また、イオン化された O^+ イオン及び O_2^+ イオンを質量分離して、所望のイオンのみをイオン導入口4からイオン源3に導入する。照射する酸素イオンの加速エネルギーは45keV、ビーム電流密度は $4.0 \mu A/cm^2$ とした。また、イオン照射量は 1.5×10^{14} ions/cm²とした。

【0055】図6は、以上の方法によって形成されたスライドビン型1の表面を模式的に示している。MAS1からなる母材13の上面にCr膜14が存在し、その上面にCrN膜15が存在する。そして、表面から150Åの深さまでは、改質CrO層16が存在している。

【0056】改質CrO層16は、スライドビン型1の表面のCrN膜中に存在する金属Crと注入される酸素イオンの衝突、反跳により、Cr元素が励起されることによって合成された改質CrO層である。このとき、過飽和の状態になるように酸素イオンを注入することにより、表面からイオンが侵入する1500Åの深さまでは、金属Crが存在しない完全なCrO層に改質され、そこから母材13に向かって傾斜的に酸素が減少し、これに反し酸素が当初のCrN膜の酸素量まで増加していく。また、イオンビームスパッタリング法により成膜したCr膜14及びCrN膜15には、ピンホールからなる穴状の欠陥が存在しているが、酸素イオンを注入する

ことにより、表面の成分が注入イオンによって拡散されるため、ピンホールも同時に拡散されて表面に存在しなくなる。このことは、例えば、エッチング試験により確認することができる。

【0057】酸素イオンをスライドビン型1の表面のCrN膜に過飽和に注入する場合において、照射されるイオンの加速エネルギーは5keV以上200keV未満が望ましい。加速エネルギーが5keV未満の場合には、エッチング効果によって表面の処理面の損傷が過大になる为好ましくない。また、加速エネルギーが200keV以上の場合には処理面が加熱され、母材13に悪影響を及ぼすため好ましくない。

【0058】一方、ビーム電流密度は $5 \mu A/cm^2$ 以上 $200 \mu A/cm^2$ 未満が望ましい。ビーム電流密度が $200 \mu A/cm^2$ 以上の場合には、処理面が粗れてくるため、精密な金型の機能面形成には好ましくない。 $5 \mu A/cm^2$ 未満のビーム電流密度では、イオンの注入を効果的に行うことができない。なお、この実施の形態では、 O^+ イオンを注入しているが、 O_2^+ イオンでもよく、 O_2^+ イオン及び O^+ イオンの両方を注入してもよい。

【0059】このようにして形成された改質CrO層16表面の結晶粒は、イオンビームスパッタリング法により形成されたCrN層15の結晶粒が、注入される酸素イオンが衝突することによって微細化する。また、イオン注入は表面に対して均一に行われるため、酸素イオンの衝突による結晶粒の微細化も均等に行われる。

【0060】図7はこの実施の形態によるスライドビン型1の改質した表面の電子顕微鏡写真を転写したものである。図8は、比較としてイオン注入による表面の改質を施していない従来のイオンビームスパッタリング法によって成膜したCrN膜表面の電子顕微鏡写真を転写したものである。

【0061】従来の方法で得られたCrN膜の表面には、図8に示すように結晶粒径が300nmを超える結晶が存在していると共に、大小の結晶粒径がランダムに存在している。また詳細に観察すると、結晶粒径が300nm以上の領域が観察範囲（約1000nm×約800nm）の50%以上を占めていることが確認できる。一方、イオン注入により表面を改質した本実施の形態のスライドビン型1の表面は、図7に示すように、100nm以下の結晶粒径の結晶が均等に配置している。さらに詳細に観察すると、観察範囲（約1000nm×約800nm）の略100%が、この100nm以下に均等化された結晶粒によって構成されていることが確認できる。

【0062】また、さらに細かく見ると、ほとんどの結晶の結晶粒径が50nm以下に均等化されており、観察範囲（約1000nm×約800nm）の90%以上が、この50nm以下に均等化された結晶粒で構成され

ていることが確認できる。

【0063】また、本実施の形態のスライドピン型1のランダムに選択した3箇所の表面について同様に電子顕微鏡で観察したところ、いずれも同様に結晶粒径が100nm以下に均等化しており、且つ100nm以下の結晶粒の占有率が観察範囲(約1000nm×約800nm)の98%以上であることが確認された。

【0064】以上のように製造されたスライドピン型1を用いて、図2に示すように、一对の金型本体52、53を組み合わせてアルミニウム合金(ADC12)の铸造を行った。なお、金型本体52、53は未処理である。その結果、イオンビームスパッタリング法によってCr膜及びCrN膜を被覆した従来のスライドピン型の場合には、8000ショットでアルミニウムの融着が激しくなって、スライドピン型が抜けなくなり、铸造が困難になった。これに対し、本実施の形態のイオン注入を施したスライドピン型を用いた場合には、40000ショットでもスライドピン型の動作に問題はなく、製品規格を満足する铸造が可能であった。

【0065】また、イオンビームスパッタリング法によってCr膜及びCrN膜を成膜した従来のスライドピン型に対し、その表面に融着したアルミニウムを除去剤で取り除いた後に表面を観察したところ、CrN膜には溶損が確認でき、剥離や傷も発生していた。これに対して、本実施の形態のスライドピン型では、融着が発生するまで铸造した後、その表面を観察しても、それらが確認されず初期状態のままであった。

【0066】この実施の形態では、さらに、製品の铸造とスライドピン型に融着したアルミニウムの除去とを繰り返して、スライドピン型が完全に使用できなくなるまでの最終的な寿命を確認した。上述した従来のスライドピン型においては、CrN膜が28000ショットでほとんど無くなり、溶損が進行し、アルミニウムの融着が激しく、しかも融着アルミニウムを除去しにくく、融着が発生し、スライドピン型がスライドできずに抜けなくなって使用不可能になった。これに対して、本実施の形態のスライドピン型は、110000ショット铸造しても製品規格を満足するものが安定して铸造できた。

【0067】このような実施の形態では、型表面の劣化の進行が遅くなり、良好な離型性が維持されるため、型としての寿命の延長化を行うことができる。又、この実施の形態によれば、イオン注入された改質CrO層16の表面は、結晶粒が100nm以下に微細化し均等化されており、所望の面の98%以上が上記粒径の結晶粒で形成されているため、熔融金属の流動及び冷却時の収縮がスムーズに行われ、金型に対する部分的な金属の融着が発生しにくくなっている。さらに、金型表面の微細結晶構造により熔融金属との接地面積が小さくなり、離型性が向上しているため、融着が減少する。

【0068】また、母材に対してCr膜及びCrN膜を

被覆し、その表面に酸素イオンを過飽和に注入することにより、膜中に存在していた金属成分であるCrが酸化されて、表面を完全なCrOセラミックにすることができ、表面の金属成分と熔融金属とが反応することを防止できる。これにより、型表面に熔融金属が融着する現象をなくすることができ、CrNセラミック膜の特徴である高硬度であり、かつ附摩耗性や铸造される熔融金属に対する耐食性に優れたというメリットを最大限に引き出すことができる。また、表面を酸素イオンを注入して強制的に酸化させたことにより、金型使用中の酸化による劣化の進行を遅延させることができる。

【0069】さらに、膜表面のピンホールをなくすることができ、铸造中に熔融金属がピンホールから母材に浸透することを防止できるため、浸透が原因となっている融着や剥離、溶損等をなくすることができる。加えて、過飽和のイオン注入により改質された表面の結晶が微細化し、且つ緻密に均一化しているため、ダイカスト用金型として使用した際に、熱による酸化物の形成が抑制され、摩耗も少なくなり、また、結晶成長も抑制されるため、劣化の進行を遅延させることができる。特に、本実施の形態のようなスライドピン型においては、イオン注入面の高硬度化や摩擦係数の低下により、引き抜きの際における傷が付きにくく、耐久性が向上する効果もある。

【0070】なお、この実施の形態では、CrN膜の成膜をイオンビームスパッタリング法によって行ったが、その他のPVD法やCVD法、溶射等で成膜しても同様の効果を有する。

【0071】また、本実施の形態では、密着性を向上させるためのCr膜の上に、耐熱性に優れたCrN膜を2層目として成膜し、その表面に酸素イオンを注入したが、2層目として選択されるセラミック膜は、CrO、CrNO、CrCN、CrAlN、CrAlCN、CrAlNO、CrAlNO等の他のCr系セラミック、TiN、TiC、TiO、TiAlCN、TiAlNO、TiCrN等のTi系セラミック、Al₂O₃等のAl系セラミック、BN等の窒化物系セラミック、Si₃N₄等の窒化物系セラミック等、或いは、これらの混合物でも同様の効果が得られる。これらの場合には、2層目の膜に対する母材との間の中間層を適宜変更することも可能である。

【0072】さらに、これらの膜の種類によって、注入するイオンも窒素、酸素、炭素、硼素、不活性ガス等から適宜選択して入処理することができる。例えば、Cr₂N膜に窒素イオンを注入した場合には、表面にCrNが生成される。このCrNはCr₂Nと比較して耐熱性及び離型性に優れた。このように、注入イオンを変更しても、同様の効果が得られる。これらの膜と注入するイオンは、離型性や使用温度、硬度、反応性、耐久性、コスト等によって材料的に最も優良な物質を選択すること

とが望ましい。また、イオン注入によれば、注入元素を表面に過飽和に存在させることができるため、膜中に金属元素が完全に残らない各種の特性の化合物あるいはこの化合物と注入元素との混合物表面を得ることができる。

【0073】なお、CrNセラミック膜に酸素イオンを過飽和に注入したスライドピン型を、さらに熱処理することも可能であり、この熱処理により、表面を熱的に安定化させると共に、表面をさらに高硬度化（例えばHVで約300の上昇）させることができる。

【0074】（実施の形態3）図9は実施の形態3のダイカスト用金型70を示す。このダイカスト用金型70はカメラボディを鋳造するものであり、溶融金属を鋳造するキャビティ71を形成する一対の金型本体72、73を有している。一方の金型本体72にはキャビティ71に溶融金属を注入する注入口74が形成されており、他方の金型本体73には高速で注入口74から射出された溶融金属を受けてキャビティ71内に溶融金属を導くための受け部76および溶融金属がキャビティ71全体に十分に回り込むように余分な空気等の気体を逃すための逃げ空間75が形成されている。これらの受け部76及び逃げ空間75は、いずれもキャビティ71に連通している。溶融金属をキャビティ71外の受け部76で受けることにより、製品形状の劣化を防止している。また、逃げ空間75まで溶融金属が充填されるように溶融金属を射出することにより、溶融金属がキャビティ71内に行き渡らない不具合が防止でき、キャビティ71の形状を製品に完全に転写することができる。

【0075】それぞれの金型本体72、73におけるキャビティ71を形成する部分には、符号80で示すように中子あるいは入子が鋳造品の形状に対応するように取り付けられている。金型本体72、73は、対向している当接面72a、73aが密着した状態でキャビティ71を形成し、この状態で注入口74から溶融金属が注入されて逃げ空間75にまで溶融金属が入り込むようにして鋳造が行われる。なお、図9では、金型本体72、73相互の位置決め手段や鋳造品の取り出し手段は省略してある。なお、鋳造品には逃げ空間75に対応する余分な部分ができるため、これを切り離して最終的なダイカスト製品を得る。

【0076】本実施の形態では、ダイカスト用金型72、73の内、凹面の鋳造面を有する金型本体73に対して処理を行うものであり、処理はその鋳造面に行う。かかる金型本体73の母材としては、SKD61（HRC50）が使用される。

【0077】金型本体73の鋳造面は、大小の凹凸が形成された複雑な形状になっており、複雑形状の最奥部分（凹部）に溶融金属が融着し易い。このため、その最奥部分まで耐溶損性や耐熱酸化性、耐酸性を備えることが要求される。そのため、金型本体73には、予め全面に

蒸着装置により低温熱CVD法を用いてTiN膜を5 μ m成膜した。

【0078】本実施の形態では、図1のイオン注入装置において、スライドピン型1に代えて金型本体73がホルダ2に保持される。また、金型本体73を保持するホルダ2と、真空容器7との間に図示しないパルス電源装置が接続されており、金型本体73に負の電圧を印加できるようにになっている。図1におけるその他の構成は実施の形態1と同様であるため説明を省略する。

【0079】金型本体73をイオン注入装置のホルダ2に載置した状態で、真空ポンプ8によって真空容器7内を排気し、 8×10^{-4} Pa以下の高真空とする。本実施の形態では、図示しないイオン化装置に窒素ガスを1 \sim 5 SCCM導入し、プラズマを発生させて窒素ガスをイオン化する。次いで、イオン化された N_2^+ イオン及び N_2^+ イオンを質量分離して、所望の N_2^+ イオンだけをイオン導入口4からイオン源3に導入する。そして、イオン源3からイオン8を金型本体73に向けて照射するが、このときの加速エネルギーは、例えば80Vの電圧で行い、 N_2^+ イオンが真空容器7内に充満するように導入する。このときのビーム電流密度は40 μ A/cm²とした。

【0080】 N_2^+ イオンを真空容器7内に導入しながら、図示しないパルス電源装置を用い、ホルダ2を介して金型本体73に30kVの負のバルス電圧を印加する。このとき、2 μ Sのパルス幅として、5000ppsのパルス周波数とした。このような処理方法は、PSII（Plasma Immersion Ion Implantation）とよばれる方法であり、負のバルス電圧で金型本体73の鋳造面の凹凸部分、特に最奥部分（凹部）に対しても N_2^+ イオンを注入することができる。

【0081】なお、この実施の形態では、図1のイオン注入装置を用いたが、被処理物である金型本体を窒素プラズマ中に浸し、この金型本体に負のバルス電圧を印加する方法等の別の方法でも良い。また、上述したPSII法によってイオンを注入するときは、 N_2^+ イオンを真空容器7内に連続して導入しながら負のバルス電圧を印加するのに代えて、 N_2^+ イオンを真空容器7内に導入した後に、一旦導入を停止して、バルス電圧を印加してイオン注入し、その後、再度イオンを導入する手順で行うことも可能である。

【0082】図10はこの実施の形態によって作製された金型本体73の表面を模式的に示している。SKD61からなる母材17の上面にTiN膜18が存在し、TiN膜18の表面から1000Åの深さまでは、注入した窒素を含有する改質TiN層19が存在している。改質TiN層19は、TiN膜18中に存在する金属Tiと注入される窒素イオンとの衝突、反応により、Ti元素が励起されることで合成されたTiNを含む改質Ti

N層である。

【0083】この場合、過飽和の状態になるように窒素を注入することにより、イオンが侵入する1000Åの深さまでは、金属Tiが存在しない完全なTiN層に改質され、改質されたTiN層19から母材17に向かって、窒素量が傾斜的に減少していく。本実施の形態では、窒素イオンの注入量が 1.5×10^{18} ions/cm² になるようにイオン注入を実施した。また、低温熱CVD法により成膜したTiN膜18には、ピンホールからなる穴状の欠陥が存在しているが、窒素イオンを注入することにより、表面の成分が注入イオンによって拡散されるため、ピンホールも同時に拡散されて表面に存在しなくなる。このことは、例えば、エッチング試験により確認することができる。

【0084】このように窒素イオンを金型本体73の表面のTiN膜に過飽和に注入する場合には、照射されるイオンの加速エネルギーは5keV以上200keV未満が望ましい。加速エネルギーが5keV未満の場合には、エッチング効果によって表面の処理面の損傷が過大になるので好ましくない。また、加速エネルギーが200keV以上の場合には処理面が加熱され、母材17に悪影響を及ぼすため好ましくない。

【0085】一方、ビーム電流密度は $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上 $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 未満が望ましい。ビーム電流密度が $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の場合には、処理面が粗れてくるため、精密な金型の機能面形成には好ましくない。 $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 未満のビーム電流密度では、イオンの注入を効果的に行うことができない。なお、この実施の形態では、 N_2^+ イオンを注入しているが、 N^+ イオンでもよく、 N_2^+ イオン及び N^+ イオンの両方を注入してもよい。

【0086】改質TiN層19表面の結晶粒は、当初形成された低温熱CVD法により形成された結晶粒が、注入される窒素イオンが衝突することによって微細化する。また、イオン注入は、本実施の形態の金型本体73のような複雑形状表面に対してともに行われるため、窒素イオンの衝突による結晶粒の微細化も均等に行われる。

【0087】図11はこの実施の形態による金型本体73の改質したTiN層表面の電子顕微鏡写真を転写したものである。図12は、比較としてイオン注入による表面の改質を施していない従来の低温熱CVD法によって成膜したTiN膜表面の電子顕微鏡写真を転写したものである。

【0088】従来の方法で得られたTiN膜の表面には、図12に示すように結晶粒径が300nmを超える結晶が存在していると共に、大小の結晶粒径がランダムに存在している。また詳細に観察すると、結晶粒径が300nm以上の領域が観察範囲(約2000nm×約1500nm)の50%以上を占めていることが確認でき

る。一方、イオン注入により表面を改質した本実施の形態の金型本体73の表面は、図11に示すように、200nm以下の結晶粒径の結晶が均等に配置されている。さらに詳細に観察すると、観察範囲(約2000nm×約1500nm)の85%以上が、この200nm以下に均等化された結晶粒によって構成されていることが確認できる。

【0089】また、本実施の形態の金型本体73におけるランダムに選択した3箇所の表面について同様に電子顕微鏡で観察したところ、いずれも同様に結晶粒径が200nm以下に均等化しており、且つ200nm以下の結晶粒の占有率が観察範囲(約2000nm×約1500nm)の80%以上であることが確認された。

【0090】この金型本体73と金型本体72とを組み合わせて、マグネシウム(AZ91D)の鋳造を行ったところ、従来技術の低温熱CVD法で成膜したTiN膜を被覆した金型の場合には、23000ショットで複雑形状の型の隅にマグネシウムが附着しただけでなく、溶融金属を注入する注入口74付近にも附着が発生し蓄積していた。一方、PSI法によって表面に窒素イオンを注入した本実施の形態の金型を用いた場合には、75000ショットでも金型に対するマグネシウムの附着はなく、製品規格を満足する鋳造が可能であった。

【0091】また、従来技術の金型に附着したマグネシウムを除去剤で取り除いた後に表面を観察したところ、TiN膜には、複雑形状の隅部や注入口74付近にも剥離や溶損が確認でき、傷等も発生していた。これに対して、本実施の形態の金型には、これらが確認されず初期の状態のままであった。

【0092】さらに、製品の鋳造と附着したマグネシウムの除去を繰り返し、金型が完全に使用できないまでの最終的な寿命を確認したところ、従来技術の金型は、86000ショットで、TiN被膜がほとんど無くなり、溶損が進行し、マグネシウムの附着が激しくなっていた。しかも附着マグネシウムを除去しても、すぐにまた附着が発生し、遂には溶融金属を注入する注入口74付近の摩耗が激しくなっており、寸法が規格を外れてしまい使用不可能になった。これに対し、本実施の形態の金型は、450000ショット鋳造しても、製品規格を満足するカメラボディを安定して鋳造できた。

【0093】TiN膜はアルカリ系の剥離剤によって除去が可能なので、本実施の形態の金型73も、型母材では劣化が進行しない程度の鋳造数、すなわち50000ショットでTiN膜の剥離を実施し、最初と同様に低温熱CVD法によるTiN膜の成膜とPSI法によるイオン注入処理を実施したところ、前回と同様の結果が得られた。通常は、型劣化が進行すると型母材まで劣化してしまうため、溶接等の型補修を実施するが、補修箇所は当初の表面に比較して劣化の進行が速いことが知られており、型寿命の短命化の原因となっていた。本実

施の形態によれば、金型表面の再処理が可能になり、型補修の手間がなくなるとともに型の寿命を更に向上することができる。

【0094】このような実施の形態では、型表面の劣化の進行が遅くなり、良好な離型性が維持されるため、型としての寿命の延長を行うことができる。

【0095】本実施の形態によれば、PSII法によってイオン注入された改質TiN層の表面は、結晶粒が200nm以下に微細化且つ均等化されており、所望の面の80%以上が上記粒径の結晶粒で形成されているため、熔融金属の流動及び冷却時の収縮がスムーズに行われ、これにより金型に対する部分的な金属の附着が発生しにくくなっている。さらに、金型表面の微細結晶構造により熔融金属との接地面積が小さくなり、離型性が向上していることによっても附着が発生しにくくなっている。このような微細且つ緻密に均等化された表面は、ダイカスト用金型として使用した際に、熱による酸化物の形成が抑制され、摩耗も少なくなり、劣化の進行を遅延させることができる。

【0096】又、本実施の形態によれば、金型本体の母材に対し、TiN膜を被覆し、その表面をPSII法により過飽和となるように窒素イオンを注入することにより、TiN膜中に存在していた金属成分であるTiが完全に窒化され、表面を完全なセラミックにすることができ、従って、表面の金属成分と熔融金属とが反応することを防止できる。これにより、型表面に熔融金属が附着する現象を回避でき、TiNセラミック膜の特性である高硬度であり、かつ耐摩耗性及び鍛造される熔融金属に対する耐食性に優れるといったメリットを最大限に引き出すことができる。

【0097】加えて、膜表面のピンホールをなくすことにより、製造中に熔融金属がピンホールから母材に浸透することや防止でき、浸透が原因となっている附着や剥離、溶損をなくすることができる。さらに、イオン注入面の高硬度化や摩擦係数の低下により、傷等が付き難く、耐久性が向上する。また、PSII法によるイオン注入を行うことにより、複錐形状のカラボディ用の金型本体においても、全ての面にイオン注入処理が可能となる。

【0098】さらに、TiN膜は剥離が可能な膜のため、表面の再処理が可能であり、型の補修等の手間を省くことができるとともに、型母材の劣化が発生するまで型の再処理使用が可能となり、型の寿命を更に大幅に向上させることができる。

【0099】本実施の形態では、TiNセラミック膜の成膜に低温熱CVD法を用いたが、その他のCVD法やPVD法、溶射等で成膜したもので同様の効果がある。このように、各種成膜方法の中から使用環境やコストに合わせて最適な成膜法を選択することができる。この場合、型母材と膜との密着性は成膜方法に依存するた

め、なるべく密着性の高い成膜法を選択することが望ましい。特に、本実施の形態のように、複錐形状のダイカスト製品を製造する場合、密着性以外に付き回りの良い成膜方法である各種CVD法を選択することが望ましい。

【0100】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、熔融金属と接触する面の一部または全部が、表面の結晶粒径が300nm以下の部分が50%以上を占めるセラミック膜で構成されているため、セラミック膜自体の有する耐熱酸化性や高硬度等の特徴を維持しながら、結晶粒径の均等化により、熔融金属の流動がスムーズに行われ、部分的な熔融金属の流動阻害が発生しなくなるため、金型への熔融金属の附着が発生しにくくなる。

【0101】また、300nm以下の微細な結晶粒径の結晶により表面が形成されているため、表面が滑らかになり、凹凸による熔融金属の流動阻害が少なくなるとともに、結晶粒界にまで熔融金属が入り込むことがなくなり、結晶粒界と熔融金属との接地面積が減少し、金型への熔融金属の貼り付きが減少する。さらに、結晶粒径が小さいため、結晶粒の脱落による表面の劣化が進行しにくくなる。

【0102】請求項2の発明によれば、熔融金属と接触する面の一部または全部が、イオン注入により改質されたセラミック膜表面となっていると共に、表面の結晶粒径が300nm以下の部分が50%以上を有しているため、請求項1の効果に加えて、イオンが注入された表面の結晶が小さくかつ緻密で均一になり、熱による結晶成長を抑制することができる。また、イオン注入された面は、硬度が向上すると共に、摩擦係数が低下し、耐摩耗性が向上する。さらに、残留金属やピンホール等の膜欠陥が除去されることにより、耐熱性及び耐酸化性に優れ、高硬度で、耐摩耗性に優れており、かつ鍛造される熔融金属に対する耐食性という点でも優れているというセラミック本来の特性を、最大限に引き出すことができる。さらに、イオンが注入される面の元素と注入するイオンを適宜変更することにより、所望の表面を作製することができることと、イオン注入条件を変更することにより、表面のイオン量や注入深さを変更した表面を形成することが可能となる。

【0103】請求項3の発明によれば、請求項2の効果に加えて、膜表面に存在する金属が注入されるイオンとの衝突、反跳により、励起されて反応し、金属を含まない完全なセラミック表面に改質されるため、耐熱性及び耐酸化性に優れた表面とすることができ、しかも、離型性や使用温度、硬度、反応性、耐久性、コスト等によって、材料的に最も優良な物質を選択した金型表面とすることができる。

【0104】請求項4の発明によれば、熔融金属と接触する面の一部または全部にセラミック膜を成膜する工程

と、このセラミック膜表面にイオン注入、窒化処理、酸処理、炭化処理、硼化処理の少なくとも1つから選ばれた処理を施してセラミック膜表面を結晶粒径が300nm以下の部分が50%以上を有するように改質する工程とを有するため、請求項2の効果に加えて、離型性や使用温度、硬度、反応性、耐久性、コスト等によって、処理方法として最も有効な処理方法を選択することができるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】ダイカスト用金型の製造方法に用いるイオン注入装置の断面図である。

【図2】実施の形態1のダイカスト用金型の斜視図である。

【図3】実施の形態1のダイカスト用金型の層構成を示す断面図である。

【図4】実施の形態1のダイカスト用金型表面の電子顕微鏡による拡大図である。

【図5】実施の形態1の比較例のダイカスト用金型表面の電子顕微鏡による拡大図である。

【図6】実施の形態2のダイカスト用金型の層構成を示す断面図である。

【図7】実施の形態2のダイカスト用金型表面の電子顕*

* 微鏡による拡大図である。

【図8】実施の形態2の比較例のダイカスト用金型表面の電子顕微鏡による拡大図である。

【図9】実施の形態3のダイカスト用金型の斜視図である。

【図10】実施の形態3のダイカスト用金型の層構成を示す断面図である。

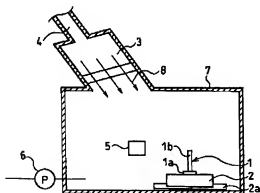
【図11】実施の形態3のダイカスト用金型表面の電子顕微鏡による拡大図である。

【図12】実施の形態3の比較例のダイカスト用金型表面の電子顕微鏡による拡大図である。

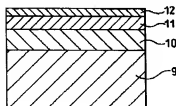
【符号の説明】

- 1 スライドピン型
- 2 ホルダ
- 3 イオン源
- 7 真空容器
- 8 イオン
- 9 母材
- 10 TiN層
- 11 TiAlN膜
- 12 改質TiAlN膜
- 50 70 ダイカスト用金型

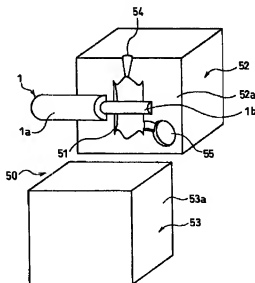
【図1】



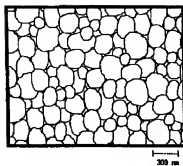
【図3】



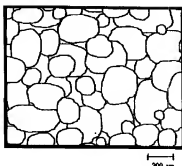
【図2】



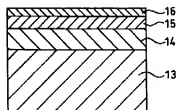
【図4】



【図5】

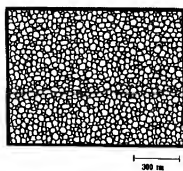


【図6】

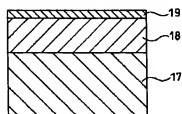
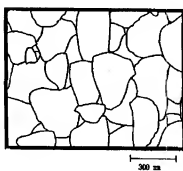


【図10】

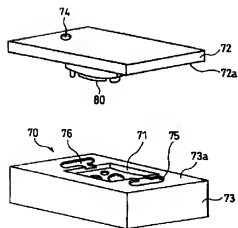
【図7】



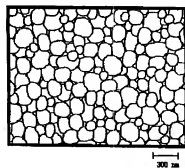
【図8】



【図9】



【図11】



【図12】

